

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 215 224 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.06.2002 Patentblatt 2002/25

(51) Int Cl.7: **C08G 61/12, H01B 1/12**

(21) Anmeldenummer: **01126452.0**

(22) Anmeldetag: **09.11.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **22.11.2000 DE 10058116**

(71) Anmelder: **BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Kirchmeyer, Stephan, Dr.
51375 Leverkusen (DE)**
• **Wussow, Klaus, Dr.
57250 Netphen (DE)**
• **Jonas, Friedrich, Dr.
52066 Aachen (DE)**
• **Elschner, Andreas, Dr.
45479 Mülheim (DE)**

(54) **Polythiophene**

(57) In wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmitteln lösliche bzw. dispergierbare Polythiophene lassen sich herstellen, wenn man diese in wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmitteln herstellt und während der Reaktion einen Phasentransferkatalysator zusetzt.

EP 1 215 224 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen, die in wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmitteln löslich bzw. dispergierbar sind, nach diesem Verfahren erhältliche Polythiophene und deren Verwen-

[0002] Organische leitfähige Polymere haben in der Technik mehr und mehr Verbreitung gefunden. Einsatzgebiete sind z.B. die Durchkontaktierung von Leiterplatten (EP 553 671 A1), Antistatikausrüstung photographischer Filme (EP 440 957 A2) oder als Elektrode in Feststoffelektrolytkondensatoren (EP 340 512 A2). Besondere Bedeutung haben Poly-3,4-alkylendioxythiophene erlangt, die sich durch hohe Stabilität und elektrische Leitfähigkeit auszeichnen.

[0003] In EP 440 957 A2 werden wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polyalkylendioxythiophene beschrieben. Diese werden direkt in Gegenwart von Polyanionen in wässriger Phase synthetisiert. Die wässrigen Zubereitungen werden zur Herstellung leitfähiger bzw. antistatischer Beschichtungen eingesetzt. Für viele Anwendungen besteht aber ein Bedarf an Polyalkylendioxythiophenen, die in Form von wasserfreien bzw. wasserarmen Lösungen oder Dispersionen verarbeitet werden können, z.B. zur Verkürzung der Trockenzeiten der Beschichtungen oder zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens. Nach Entfernen des Wassers aus den in EP 440 957 A2 beschriebenen Lösungen sind die erhaltenen Feststoffe in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich.

[0004] In EP 339 340 A2 ist die Herstellung von 3,4-Polyalkylendioxythiophenen durch Umsetzung der entsprechenden Monomere mit Oxidationsmitteln beschrieben. Die so hergestellten 3,4-Polyalkylendioxythiophene sind in organischen und anorganischen Lösungsmitteln ebenfalls unlöslich.

[0005] EP 440 957 A2 lehrt, dass die Herstellung von wasserlöslichen bzw. wasserdispergierbaren Polyalkylendioxythiophenen prinzipiell auch in Gegenwart von protischen Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und anderen mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie z.B. Aceton erfolgen kann. Jedoch sind hierbei nur geringe Beimischungen von organischen Lösemitteln möglich, wasserfreie bzw. wasserarme Lösungen oder Dispersionen sind so nicht zugänglich.

[0006] Polyalkylendioxythiophene werden bevorzugt durch oxidative Polymerisation hergestellt. Als Oxidationsmittel sind Übergangsmetalle, salzartige Verbindungen und andere Oxidationsmittel bekannt. Hierbei werden Übergangsmetalle und salzartige Oxidationsmittel, insbesondere Alkali- oder Ammoniumperoxodisulfate bevorzugt eingesetzt.

[0007] Zwar hat es Versuche gegeben, übergangsmetallhaltige Oxidationsmittel wie Eisen(III)salze für die Polymerisation von Thiophenen in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform, Acetonitril und Methanol zu verwenden, jedoch ist dies mit Schwierigkeit und Nachteilen behaftet. Die so hergestellten Polythiophene sind nicht, nur teilweise oder nur mit Hilfe von weiteren Dispergierhilfsmitteln in Lösemitteln dispergierbar (Siehe hierzu z.B. Lee, S. Park und Y. Son, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **327** (1999) 237-240). Die übergangsmetallhaltigen Rückstände der Oxidationsmittel sind aus den Reaktionslösungen nur schwer zu entfernen und beeinflussen die Qualität der leitfähigen oder antistatischen Beschichtungen, wie z.B. deren Alterungsbeständigkeit, negativ.

[0008] Salzartige Oxidationsmittel wie Peroxodisulfat bzw. Perborate und andere salzartige Verbindungen reagieren in Abwesenheit von Wasser oder in Anwesenheit von nur geringen Mengen an Wasser nicht oder nur sehr langsam, so dass sich bei Reaktionsführung in wasserarmen Lösungsmitteln inakzeptabel lange Reaktionszeiten ergeben. Die so erhältlichen Reaktionslösungen enthalten große Mengen an Monomeren und praktische keine Polythiophene und sind daher nicht verwendbar.

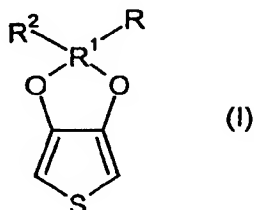
[0009] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass sich Polythiophene hoher Qualität und leichter Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit in wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmitteln herstellen lassen, wenn man diese in wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmitteln herstellt und während der Reaktion Phasentransferkatalysatoren zusetzt. Das Herstellungsverfahren besitzt den Vorteil, dass lösemittelhaltige wasserfreie oder wasserarme Polythiophen-Dispersionen oder —Lösungen hergestellt werden können, die nach Aufarbeitung nur geringe Metall- und Salzgehalte aufweisen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polythiophene können als Feststoff, Dispersion oder Lösung stabil gelagert werden und eignen sich zur Herstellung leitfähiger bzw. antistatischer Schichten hoher Qualität.

[0010] Bei gleicher chemischer Zusammensetzung unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Polythiophene überraschend deutlich von Polythiophen, die gemäß dem Stand der Technik hergestellt wurden. Die erfindungsgemäßen Polythiophene lösen sich spontan in Lösungsmitteln und auch Wasser auch in hohen Konzentrationen, ohne dass es zu Ausfällungen, Verquellungen oder anderen unerwünschten Effekten, wie z.B. Erhöhung der Viskosität kommt.

[0011] Dies war für den Fachmann überraschend und nicht vorhersehbar, da der Fachmann annehmen musste, dass die Polymerisationsreaktion von identischen Thiophen-Edukten unter Einsatz des identischen Oxidationsmittels zu Produkten mit bekannten Eigenschaften führen und der Zusatz von Phasentransferkatalysatoren lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit während der Polymerisation erhöhen sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die erfindungsgemäßen Polythiophene lösen sich spontan in Wasser und organischen Lösungsmitteln auf.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen, wobei man

a) ein oder mehrere Thiophene der allgemeinen Formel (I)



in der R¹ für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, OH, O-CH₂-CH₂-CH₂-SO₃H oder O-Alkyl mit 1-18 C-Atomen stehen,

b) mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende Verbindung,

c) mindestens ein Oxidationsmittel,

d) mindestens einen Phasen-Transferkatalysator und

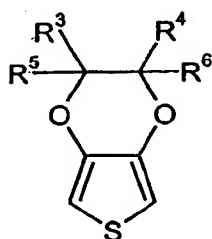
e) ggf. einen oder mehrere Katalysatoren

in mindestens einem wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C umgesetzt und anschließend aufarbeitet.

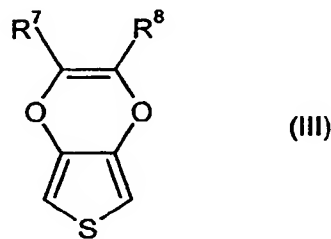
[0013] Gegenstand der Erfindung sind auch die nach diesem Verfahren herstellbaren Polythiophene.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist schließlich die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Polythiophene z.B. in Form von Feststoffen, Dispersionen oder Lösungen zur Herstellung von leitfähigen und/oder antistatischen Beschichtungen und Formteilen.

[0015] Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Thiophene der allgemeinen Formel (II) oder (III)



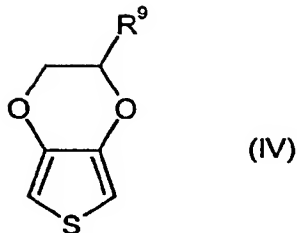
oder



eingesetzt, wobei

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxymethylgruppe oder eine ggf. mit Sulfonsäuregruppen substituierte Alkoxyethylgruppe (R-O-CH₂-) mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

[0016] Besonders bevorzugt handelt es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Thiophenen um Thiophene der allgemeinen Formel (IV),



wobei

R^9 einen Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

[0017] Als ganz besonders geeignete Thiophene seien genannt: 3,4-Methylenedioxythiophen, 3,4-Ethylenedioxythiophen, 3,4-Propylenedioxythiophen, Hydroxy- bzw. Alkoxygruppen tragende Thiophene, wie sie beispielsweise in US-A-5 111 327 beschrieben werden, und Thiophene, die $[-CH_2-O-(CH_2)_n-SO_3H]$ -Gruppen tragen.

[0018] Als eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende Verbindung sind Verbindungen geeignet, die mindestens eine an ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Kohlenstoffatom geknüpfte Sulfonsäure tragen. Dies sind bevorzugt Polysulfonsäuren z.B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren mit einem Molekulargewicht (Mw) von 2000 bis 2000000, vorzugsweise 5000 bis 500000, Toluolsulfonsäuren, Benzolsulfonsäuren, die Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen tragen können, beispielsweise Dodecylbenzolsulfonsäure, Alkylsulfonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methansulfonsäure und Laurylsulfonsäure. Gegebenfalls können aber auch Verbindungen, die eine $[-O-SO_2-OH]$ -Gruppe tragen (d.h. Schwefelsäurehalbester) verwendet bzw. mitverwendet werden.

[0019] Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise salzartige Oxidationsmittel eingesetzt, bevorzugt Peroxodisulfate, beispielsweise Alkali- und Ammoniumperoxodisulfat, und Percarbonate wie Alkalipercarbonat.

[0020] Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung von Polythiophenen in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators. Phasentransferkatalysatoren erhöhen die Löslichkeit der Oxidationsmittel im Lösungsmittel. Als Phasentransferkatalysatoren sind beispielsweise Verbindungen geeignet, die entweder Alkaliionen komplexieren, oder ionische Verbindungen mit langkettigen Alkylresten, die ein im Lösungsmittel lösliches Gegenion aufweisen und dadurch die Löslichkeit der Oxidationsmittel erhöhen. Bevorzugt werden als Phasentransferkatalysatoren Verbindungen mit $-CH_2-$ und $-O-$ Struktureinheiten eingesetzt, beispielsweise Kronenether, wie z.B. 12-Krone-4 oder 18-Krone-6, Benzo- oder Dibenzo-18-krone-6 oder aus Ethylenoxid hergestellte Polyether. Ebenfalls bevorzugt sind quartäre Ammoniumsalze, insbesondere bevorzugt Alkylreste oder Arylalkylreste mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen aufweisende quartäre Ammoniumsalze, wie z.B. Butyl-, Decyl-, Lauryl- oder Benzyl-trimethylammonium-Salze, und entsprechende Phosphorverbindungen.

[0021] Gegebenenfalls werden im erfindungsgemäßen Verfahren ein oder mehrere Katalysatoren zugegeben, welche die Geschwindigkeit der Polymerisation erhöhen. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Eisen(III)- oder andere Übergangsmetallverbindungen, wie z.B. Mangan-Salze. Beispielhaft seien genannt: Eisen(III)chlorid, Eisen(III)sulfat, Eisen(III)toluolsulfonat, Mangandioxid und Mangan(II)salze.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einem wasserfreien bzw. wasserarmen Lösungsmittel durchgeführt. Es sind Lösungsmittel geeignet, die bis zu 5 Gew.-% an Wasser enthalten. Vorzugsweise enthalten die Lösungsmittel weniger als 2 Gew.-% an Wasser.

[0023] Als wasserfreie bzw. wasserarme Lösungsmittel sind prinzipiell organische Lösungsmittel geeignet. Dies sind z.B. Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol oder höhere Alkohole, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder höhere Homologe, Ketone wie z.B. Aceton oder Butanon, chlorierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan oder Trichlorethan, aromatische Verbindungen wie z.B. Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan und Octan, Ether wie z.B. Tetrahydrofuran, Diethylether, Methy-tert-butylether, Ethylenglykolmono- oder -dimethylether oder dessen höhere Homologe, Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon und Ester, wie z.B. Essigsäureethyl- oder -butylester.

[0024] Bevorzugt handelt es sich bei den wasserfreien bzw. wasserarmen Lösungsmitteln um niedere Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, und/oder Pentanol.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise so durchgeführt, dass man pro Mol eingesetztem Thiophen oder eingesetzter Mischung mehrerer Thiophene 0,1 bis 20 Mol, vorzugsweise 0,2 bis 10 Mol, besonders bevor-

zugt 0,5 bis 5 Mol Äquivalente Sulfonsäuregruppen der Sulfonsäuregruppen enthaltenden Verbindung, 0,9 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Mol, besonders bevorzugt, 1,1 bis 2,0 Mol Äquivalente des Oxidationsmittels, wobei ein Äquivalent Oxidationsmittel zwei Mol Elektronen aufzunehmen vermag, 0,1 bis 10 Mol-% vorzugsweise 1 bis 5 Mol-% Phasen-Transferrkatalysator, bezogen auf das Oxidationsmittel, 0 bis 10 Mol-% Katalysator, bezogen auf Thiophen, und Lösungsmittel in einer Menge, so dass das Verhältnis von Thiophen zum Lösungsmittel 0,001 bis 0,1 zu 1 beträgt, bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 15 und 70°C, besonders bevorzugt zwischen 20 und 40°C umgesetzt und anschließend aufarbeitet.

[0026] Die Aufarbeitung besteht bevorzugt aus der Entfernung von in der Reaktionsmischung verbliebenen Ionen, d.h. vorzugsweise einer Entsalzung. Bei der Aufarbeitung kann jedoch auch die Abtrennung von möglichen unerwünschten NebenkompONENTEN aus der Reaktionslösung erfolgen.

[0027] Mögliche Aufarbeitungsschritte sind z.B. Filtration oder Dekantieren der Reaktionslösung, Fällern, Waschen und Trocknen des Polythiophens und weitere Reinigungsschritte, die üblich und dem Fachmann bekannt sind. In vielen Fällen ist es jedoch ratsam, Salze zusätzlich mit Hilfe von dem Fachmann bekannten Ionenaustauscherharzen oder anderer spezieller Methoden zur selektiven Entfernung von Ionen z.B. mit Hilfe ionenselektiver Membranen zu entfernen.

[0028] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polythiophene können als Feststoff, Dispersionen oder Lösungen stabil gelagert werden.

[0029] Die erfindungsgemäßen Polythiophene können als Dispersionen oder Lösungen zur Herstellung von elektrisch leitfähigen oder antistatischen Beschichtungen verwendet werden. Geeignete Einsatzgebiete sind die Ausrüstung von Kunststofffolien für die Verpackung elektronischer Bauteile und für Reinraumverpackungen, antistatische Ausrüstung von Kathodenstrahlröhren, antistatische Ausrüstung von photographischen Filmen, als transparente Elektroden, z.B. für Touch Screens und organische oder anorganische Elektrolumineszenzanzeigen, für die Herstellung von Kondensatoren, Batterien, Leiterplatten oder von elektrisch einfärbbaren Fensterscheiben.

[0030] Vor Herstellung der Beschichtungen können den erfindungsgemäßen Polythiophen-Dispersionen Bindemittel und/oder Vernetzer wie Polyurethane bzw. Polyurethandispersionen, Polyacrylate, Polyolefindispersionen, Epoxysilane, wie 3-Glycidoxypolytrialkoxysilan zugesetzt werden. Weiterhin können Silanhydrolysate z.B. auf Basis von Tetraethoxysilan zur Erhöhung der Kratzfestigkeit bei Beschichtungen zugesetzt werden.

[0031] Die Herstellung der Beschichtungen kann nach bekannten Verfahren wie Sprühen, Tiefdruck, Offsetdruck, Vorhanggießen, Auftrag über Anstragwalzen und Streichen erfolgen.

Beispiele

Beispiel 1 (Herstellung einer ethanolischen Polystyrolsulfonsäure-Lösung)

[0032] 400 ml einer wässrigen Lösung einer Polystyrolsulfonsäure mit einem Molekulargewicht (Mw) von ca. 70.000 wurden bis zur Trockne eingedampft und in 1000 ml Ethanol gelöst. Der Feststoffgehalt der Lösung wurde mit 10,4 Gew.-% bestimmt.

Beispiel 2 (Herstellung eines erfindungsgemäßen Polythiophens in Form einer Lösung)

[0033] In einen Reaktor wurden 133 ml Ethanol, 14,77 g (0,0256 mol) Eisen(III)toluolsulfonat, 1399,76 g der Polystyrolsulfonsäure-Lösung aus Beispiel 1, 3,7 g (0,014 mol) 18-Krone-6, 74,66 g (0,2765 mol) Kaliumperoxodisulfat und 27,97 g (0,1967 mol) 3,4-Ethylendioxythiophen zusammengegeben und 1 Minute mit einem handelsüblichen Dispergieraggregat (Ultra-Turrax® der Fa. IKA) homogenisiert. Es entstand eine feinteilige Suspension. Anschließend wurde die Suspension 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktorinhalt färbte sich während der Reaktionszeit dunkelblau. Durch gaschromatographische Untersuchung wurde der Reaktionsumsatz mit 95,1 % bestimmt.

Beispiel 3 (Reinigung eines erfindungsgemäßen Polythiophens)

[0034] Die Lösung aus Beispiel 2 wurde filtriert, 455 ml Kationenaustauscher (Lewatit® S 100, ein stark saurer, Sulfonatgruppen enthaltender Ionenaustauscher auf der Basis von vernetztem Polystyrol, Handelsprodukt der Fa. Bayer AG, Leverkusen) und 525 ml Anionenaustauscher (Lewatit® MP 62, ein basischer, tertiäre Aminogruppen enthaltender Ionenaustauscher auf der Basis von vernetztem Polystyrol, Handelsprodukt der Fa. Bayer AG, Leverkusen) zugesetzt, 1 h gerührt und filtriert. Man erhielt eine tiefblaue, klare Lösung. Ein Probe dieser Lösung wurde mit Ethanol auf 0,4 Gew.-% Feststoff verdünnt, und aus der verdünnten Lösung ein 60 µm dicker Film auf eine Kunststoffolie (Polyethylenterephthalat) mit Hilfe eines Rakels aufgebracht und 15 min. bei 80°C getrocknet. Die Schichtdicke des trockenen Films betrug ca. 240 nm. Der Oberflächenwiderstand der aufgetragenen Schicht betrug nach IEC-Norm-93 (VDE 0303 Teil 30) bzw. ASTM D 257 7 MOhm/Quadrat.

Beispiel 4 (Reinigung und Isolierung eines erfindungsgemäßen Polythiophens)

[0035] Eine Polythiophen-Lösung wurde gemäß Beispiel 2 hergestellt. Die Lösung wurde filtriert. Zu 1000 ml der Polythiophen-Lösung wurden 1500 ml Toluol unter Rühren hinzugegeben und 15 min nachgerührt. Man erhielt eine dunkelblaue Ausfällung, von der die überstehende klare Flüssigkeit dekantiert wurde. Der Rückstand wurde zweimal mit je 100 ml Toluol gewaschen, getrocknet und pulverisiert. Man erhielt 97 g dunkelblau-schwarzes Pulver.

Beispiel 5 (Herstellung einer Lösung des erfindungsgemäßen Polythiophens in Ethanol)

[0036] 10 g des Polythiophen-Pulvers aus Beispiel 4 wurden 30 Minuten in 90 ml Ethanol gerührt. Man erhielt eine tiefblaue klare Lösung. Die Lösung wurde über einen 0,2µm-Filter filtriert. Man erhielt keinen Filtrations-Rückstand. Die Teilchengrößenverteilung der Lösung wurde mittels Lichtstreuung in einer Ultrazentrifuge gemessen. Die mittlere Teilchengröße betrug ca. 30 nm (d50).

[0037] Gemäß Beispiel 3 wurde von der Lösung ein ca. 240 nm dicker Film hergestellt. Der Oberflächenwiderstand der aufgetragenen Schicht betrug nach IEC-Norm-93 (VDE 0303 Teil 30) bzw. ASTM D 257 6,7 MOhm/Quadrat.

Beispiel 6 (Herstellung einer Lösung des erfindungsgemäßen Polythiophens in Wasser)

[0038] 10 g des Polythiophen-Pulvers aus Beispiel 4 wurden 30 Minuten in 90 ml Wasser gerührt. Man erhielt eine tiefblaue klare Lösung. Die Lösung wurde über einen 0,2µm-Filter filtriert. Man erhielt keinen Rückstand. Die Teilchengrößenverteilung der Lösung wurde mittels Lichtstreuung in einer Ultrazentrifuge gemessen. Die mittlere Teilchengröße betrug ca. 30 nm (d50).

[0039] Gemäß Beispiel 3 wurde von der Lösung ein ca. 240 nm dicker Film hergestellt. Der Oberflächenwiderstand der aufgetragenen Schicht betrug nach IEC-Norm-93 (VDE 0303 Teil 30) bzw. ASTM D 257 5,2 MOhm/Quadrat.

Vergleichsbeispiel 1 (Nachstellung von Beispiel 2 ohne Phasentransferkatalysator)

[0040] In einen Reaktor wurden 133 ml Ethanol, 14,77 g (0,0256 mol) Eisen(III)toluolsulfonat, 1399,76 g der Polystyrolsulfonsäure-Lösung aus Beispiel 1, 74,66 g (0,2765 mol) Kaliumperoxodisulfat und 27,97 g (0,1967 mol) 3,4-Ethylendioxythiophen zusammengegeben und 1 Minute mit einem handelsüblichen Dispergieraggregat (Ultra-Turrax® der Fa. IKA) homogenisiert. Es entstand eine feinteilige Suspension. Anschließend wurde die Suspension 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktorinhalt verfärbte sich während der Reaktionszeit nicht. Nach einer Woche Reaktionszeit war der Inhalt leicht grünlich. Durch gaschromatographische Untersuchung wurde der Reaktionsumsatz mit 2,5 % bestimmt.

[0041] Vergleichsbeispiel 1 zeigt, dass ohne Zusatz von Phasentransferkatalysatoren keine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird und nahezu kein Polythiophen erhalten wird.

[0042] **Vergleichsbeispiel 2** (Nachstellung von Beispiel 2 in Wasser)

[0043] In einen Reaktor wurden 724 g Wasser, 14,77 g (0,0256 mol) Eisen(III)toluolsulfonat, 808,75 g einer Polystyrolsulfonsäure-Lösung in Wasser (Mw ca. 70.000 g/mol, 18 Gew.-% in Wasser), 3,7 g (0,014 mol) 18-Krone-6, 74,66 g (0,2765 mol) Kaliumperoxodisulfat und 27,97 g (0,1967 mol) 3,4-Ethylendioxythiophen zusammengegeben und 1 Minute mit einem handelsüblichen Dispergieraggregat (Ultra-Turrax® der Fa. IKA) homogenisiert. Es entstand eine milchige Dispersion, die sich nach wenigen Minuten blau färbte. Anschließend wurde die Dispersion 24 h bei Raumtemperatur gerührt und homogenisiert. Es entstand eine hochviskose, grobe Gelbrocken enthaltende Suspension. Die Gelbrocken waren in Ethanol nicht löslich.

[0044] Das Vergleichsbeispiel zeigt, dass die gleiche Reaktion in Wasser zu einem Polythiophen führt, das sich von einem erfindungsgemäßen Polythiophen in seiner Löslichkeit deutlich unterscheidet.

Vergleichsbeispiel 3 (Herstellung eines Polythiophens der gleichen Zusammensetzung wie Beispiel 2 nach EP 440957 A2 in Wasser, aber mit geringerem Feststoffgehalt)

[0045] In einen Reaktor wurden 1588,13 g Wasser, 15,08 g einer 1 Gew.-prozentigen wässrigen Eisen(III)sulfat-Lösung, 359,79 g einer Polystyrolsulfonsäure-Lösung in Wasser (Mw ca. 70.000 g/mol, 5,5 Gew.-% in Wasser) und 8,02 g (0,056 mol) 3,4-Ethylendioxythiophen bei Raumtemperatur vorgelegt und 15 Minuten mit einem handelsüblichen Dispergieraggregat (Ultra-Turrax® der Fa. IKA) homogenisiert. Es entstand eine milchige Dispersion. Man gab 19,24 g (0,081 mol) Natriumperoxodisulfat hinzu. Nach ca. 10 Minuten färbte sich die Lösung blau. Anschließend wurde die Dispersion 24 h bei Raumtemperatur gerührt und homogenisiert. Es entstand eine dunkelblaue leicht viskose Lösung. Zu dieser Lösung wurden 106,65 g Kationenaustauscher (Lewatit® S 100, ein stark saurer, Sulfonatgruppen enthaltender Ionenaustauscher auf der Basis von vernetztem Polystyrol, Handelsprodukt der Fa. Bayer AG, Leverkusen)

und 160,6 g Anionentauscher (Lewatit® MP 62, ein basischer, tertiäre Aminogruppen enthaltender Ionenaustauscher auf der Basis von vernetztem Polystyrol, Handelsprodukt der Fa. Bayer AG; Leverkusen) hinzugegeben und 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde der Ionenaustauscher über ein 8 µm-Filter abfiltriert. Wie in Beispiel 3 beschrieben, wurde von der Lösung ein ca. 240 nm dicker Film hergestellt. Der Oberflächenwiderstand der aufgetragenen Schicht betrug nach IEC-Norm-93 (VDE 0303 Teil 30) bzw. ASTM D 257 2,5 MOhm/Quadrat.

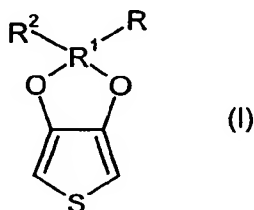
[0046] 10 ml der Lösung wurden getrocknet und pulverisiert. Das erhaltene Pulver war weder in Wasser noch in Ethanol löslich.

[0047] Das Vergleichsbeispiel zeigt, das sich gemäß dem Stand der Technik wässrige Polythiophen-Lösungen herstellen lassen, die sich jedoch von den erfindungsgemäßen Polythiophenen in ihrer Löslichkeit unterscheiden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man

a) ein oder mehrere Thiophene der allgemeinen Formel (I)



in der R¹ für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Alkenylenrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und

R und R² gleich oder verschieden für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OH, O-CH₂-CH₂-CH₂-SO₃H oder O-Alkyl mit 1-18 C-Atomen stehen,

b) mindestens eine oder mehrerer Sulfonsäuregruppen enthaltende Verbindung,

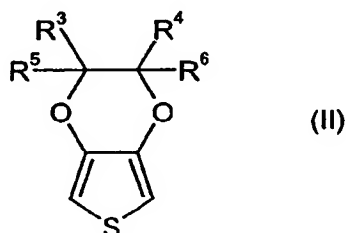
c) mindestens ein Oxidationsmittel,

d) mindestens einen Phasen-Transferkatalysator und

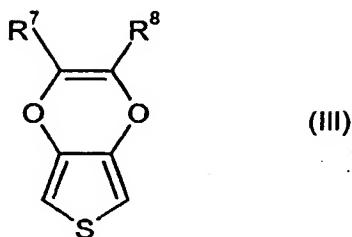
e) ggf. einen oder mehrere Katalysatoren

in mindestens einem wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C umsetzt und anschließend aufarbeitet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Thiophen gemäß Formel (I) um Thiophene der allgemeinen Formel (II)

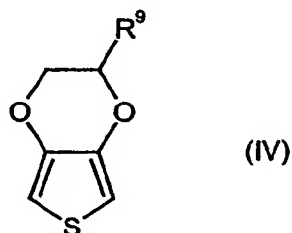


oder



15 handelt, wobei R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxymethylgruppe und ggf. mit Sulfonsäuregruppen substituierte Alkoxymethylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Thiophen gemäß Formel (I) um ein Thiophen der Formel (IV)



handelt, wobei R⁹ einen Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

- 35 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltenden Verbindung um mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Polystyrolsulfonsäuren oder Alkylbenzolsulfonsäuren mit einer 1-20 C-Atome enthaltenden Alkylgruppe handelt.
- 40 5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Oxidationsmittel um mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Ammonium-, Natrium oder Kaliumperoxodisulfat handelt.
- 45 6. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Phasentransferkatalysator um mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Kronenether oder quartären Ammoniumsalze handelt, wobei die Ammoniumsalze mindestens einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen tragen.
- 50 7. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Lösungsmitteln um niedere Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, und Pentanol handelt.
- 55 8. Polythiophene in Form von Feststoffen, Dispersionen oder Lösungen, herstellbar gemäß Anspruch 1-7.
9. Verwendung der Polythiophene gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von leitfähigen und antistatischen Beschichtungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 6452

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X,D | LEE Y ET AL: "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A SOLUBLE AND TRANSPARENT CONDUCTING POLYMER, POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE)" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, GORDON AND BREACH, LONDON, GB, Bd. 327, 1999, Seiten 237-240, XP001062592 ISSN: 0026-8941 * Tabelle 1 * | 8,9 | C08G61/12 H01B1/12 |
| A | EP 0 440 957 A (BAYER AG) 14. August 1991 (1991-08-14) * Beispiel 2 * | 1-9 | |
| A | DE 42 26 757 A (BAYER AG) 17. Februar 1994 (1994-02-17) * Beispiel 1 * | 1-9 | |
| A | DE 198 41 804 A (BAYER AG) 16. März 2000 (2000-03-16) * Beispiel 1 * | 1-9 | |
| A,D | EP 0 340 512 A (BAYER AG) 8. November 1989 (1989-11-08) * Beispiel 1 * | 1-9 | C08G H01B |
| A | US 5 621 069 A (SON SEHWAN ET AL) 15. April 1997 (1997-04-15) * Anspruch 1 * | 1-9 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 11. April 2002 | Prüfer O'Sullivan, T |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |
| X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur | | | |

EP 01 12 6452 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 6452

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-04-2002

| Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0440957 A | 14-08-1991 | DE 4100202 A1 | 14-08-1991 |
| | | DE 59010247 D1 | 02-05-1996 |
| | | EP 0440957 A2 | 14-08-1991 |
| | | JP 2636968 B2 | 06-08-1997 |
| | | JP 7090060 A | 04-04-1995 |
| | | US 5300575 A | 05-04-1994 |
| DE 4226757 A | 17-02-1994 | DE 4226757 A1 | 17-02-1994 |
| DE 19841804 A | 16-03-2000 | DE 19841804 A1 | 16-03-2000 |
| | | WO 0016595 A1 | 23-03-2000 |
| | | EP 1112673 A1 | 04-07-2001 |
| | | TW 434574 B | 16-05-2001 |
| EP 0340512 A | 08-11-1989 | DE 3814730 A1 | 09-11-1989 |
| | | AT 96245 T | 15-11-1993 |
| | | DE 58905934 D1 | 25-11-1993 |
| | | EP 0340512 A2 | 08-11-1989 |
| | | JP 2015611 A | 19-01-1990 |
| | | JP 3040113 B2 | 08-05-2000 |
| | | US 4910645 A | 20-03-1990 |
| US 5621069 A | 15-04-1997 | DE 69514473 D1 | 17-02-2000 |
| | | DE 69514473 T2 | 03-08-2000 |
| | | EP 0707022 A2 | 17-04-1996 |
| | | JP 8208845 A | 13-08-1996 |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82